

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100319 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062461

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues
— sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2(a)

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE]; Chemin
de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CHLOROHYDRIN BY CONVERTING POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HY-
DROCARBONS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE CHLORHYDRINE PAR CONVERSION D'HYDROCARBURES ALIPHA-
TIQUES POLY HYDROXYLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for making chlorohydrin which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic
hydrocarbon whereof the total metal content expressed in the form of elements is not less than 0.1 µg/kg and not more than 1000
mg/kg with a chlorinating agent.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont
la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg,
avec un agent de chloration.

WO 2006/100319 A1

Process for preparing a chlorohydrin by converting polyhydroxylated
aliphatic hydrocarbons

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all
5 filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing a chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons, more specifically by chlorinating polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

10 Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides. Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in
15 particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or
20 coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

Application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of an acid, such as adipic acid, as catalyst. In this process the dichloropropanol is separated from the other products of the reaction, and these
25 products are recycled to the glycerol chlorination reactor. It is possible to withdraw a fraction of these other reaction products via a purge and to subject said fraction to various treatments prior to possible discharge. Discharge does not constitute an acceptable solution from an environmental standpoint. Moreover, the extra cost associated with the pre-discharge treatment may be
30 prohibitive for the economics of the process.

The objective of the invention is to provide a process for preparing a

chlorohydrin that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing a chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal
5 content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$ and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

It has been found that, by using a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof having a metal content, expressed in elemental form, of greater than or equal to
10 0.1 $\mu\text{g/kg}$ and less than or equal to 1000 mg/kg, it is possible to subject the purges from the process to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C, and to obtain the following advantages :

- 1) recovery of the chlorinating agent;
- 2) recovery of the useful energy content of the reaction by-products;
- 15 3) reduction in the amount and toxicity of the by-products for discharge.

Without wishing to be tied by any particular theoretical explanation, it is thought that oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C may be conducted under satisfactory conditions because the reactions between the refractory materials making up the oxidation plant and the metals present in the
20 purges are reduced by virtue of the low metal content of the by-products formed in the process. There is also avoidance of blockages within the oxidation plant.

The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon
25 may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp^3 hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon
30 used in the present invention must contain at least two sp^3 -hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also
35 includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as

polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or "glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol is the most preferred.

The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term "chlorohydrin" is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least

two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present

in maize fibres. By "natural glycerol" or "glycerol obtained from renewable raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used for preparing the natural glycerol, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

In the process according to the invention it is preferred to use a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof which is obtained starting from renewable raw materials.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 1 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected from lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium and the alkaline earth metals may be selected
5 from magnesium, calcium, strontium and barium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may contain metals other than the alkali metals and alkaline earth metals. Among such metals consideration may be
10 given to iron, nickel, chromium, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, vanadium, tin, tellurium, cadmium, antimony, mercury, selenium, zinc, aluminium, and bismuth. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may also contain elements other than the metals, such as, for example, sulphur and
15 nitrogen.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof has a metal content of preferably less than or equal to 500 mg/kg, with more particular preference less than or equal to
20 150 mg/kg, with even more particular preference less than or equal to 50 mg/kg and very particular preference less than 15 mg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the iron content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
25 equal to 100 mg/kg, preferably less than or equal to 10 mg/kg and with particular preference less than or equal to 1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the nickel content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
30 equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chromium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
35

equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the copper content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.25 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the cumulative lead, arsenic and cobalt content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 mg/kg, preferably less than or equal to 3 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.1 mg/kg. Said content is
15 generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the titanium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 5 mg/kg and with particular
20 preference less than or equal to 1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the cumulative titanium, vanadium, tin and tellurium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic
25 hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 5 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the cumulative cadmium and antimony content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture
30 thereof is less than or equal to 5 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
35 mercury content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or

equal to 1 mg/kg, preferably less than or equal to 0.5 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.04 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the zinc content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 2 mg/kg and with particular preference less than or equal to 1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the cumulative selenium and zinc content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 12 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.2 mg/kg. Said content is
15 generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the cumulative sodium and calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 50 mg/kg, preferably less than or equal to
20 30 mg/kg and with particular preference less than or equal to 2.5 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the aluminium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
25 equal to 10 mg/kg, preferably less than or equal to 5 mg/kg and with particular preference less than or equal to 1 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the bismuth content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
30 equal to 5 mg/kg, preferably less than or equal to 1 mg/kg and with particular preference less than or equal to 0.2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In one particular embodiment of the process according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof contains an amount of heavy compounds
35

other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and whose boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute is at least 15°C greater than the boiling temperature of the chlorohydrin of less than or equal to 50 g/kg.

In this particular embodiment the heavy compounds may be selected from
5 fatty acids, their salts, their esters and mixtures thereof.

The fatty acids contain preferably at least 12 carbon atoms. Fatty acids and mixtures of fatty acids derived from vegetable oils and animal fats are preferred. Fatty acids and fatty acid mixtures derived from colza oil, sunflower oil, soybean oil and palm oil are particularly preferred. Oleic, linoleic, linolenic, palmitic and
10 stearic acids and mixtures thereof are very particularly preferred. Oleic, linoleic and linolenic acids and mixtures thereof are especially suitable.

The salts of fatty acids are often alkali metal salts, alkaline earth metal salts and ammonium salts or mixtures thereof, and more particularly sodium, potassium and calcium salts.

15 The fatty acid esters may be selected from mono-, di- and triglycerides and the methyl esters of fatty acid, and mixtures thereof.

Without wishing to be tied by any particular theoretical explanation, it is thought that the heavy compounds present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture
20 thereof accumulate in the recycled streams and make it necessary to increase the frequency of purge operations.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the heavy compounds content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is
25 preferably less than or equal to 30 g/kg, with more particular preference less than or equal to 10 g/kg, with still more particular preference less than or equal to 1 g/kg and with very particular preference less than or equal to 0.5 g/kg.

It is found that, by using a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon containing not more than 4 g/kg of heavy compounds as defined above, it is
30 possible to reduce the volume of the purges.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be as specifically disclosed in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 2 line 8 to page 4
35 line 2.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may or may not have undergone one or more purification treatments between its preparation and its use in the process according to the invention. Such treatments may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 3 lines 4 to 14 and lines 30 to 33.

Particular mention is made of purification treatments such as distillation, evaporation, extraction, adsorption or concentration operations followed by separating operations such as decantation, filtration or centrifugation. Mention is also made of purification operations by treatment with resins, preferably ion exchange resins.

Preference is given to using a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof which has not undergone such treatments.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, it is preferred to use a glycerol obtained by a process of transesterification starting from renewable raw materials in the presence of a heterogeneous catalyst.

A glycerol of this kind may be obtained, for example, in the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and is employed in the form of a fixed bed. This latter process may be a biodiesel production process.

More particular preference is given to using a glycerol obtained by a process of transesterification starting from renewable raw materials in the presence of a heterogeneous catalyst selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium and mixed oxides of bismuth and aluminium in supported and unsupported form and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed.

This glycerol preparation process presents a number of advantages over processes based on saponification, transesterification or hydrolysis reactions which do not employ a heterogeneous catalyst :

A first advantage is that the contamination of the glycerol by metals is reduced. These metals may be alkali metals and/or alkaline earth metals originating, for example, from the basic reagents used in the saponification reactions (alkaline bases), in neutralizing operations using alkaline bases, or metals originating from homogeneous acidic catalysts used in transesterification or acidic hydrolysis reactions, or else metals originating from the corrosion of the glycerol preparation apparatus. The use of heterogeneous catalysts as described above makes it possible to reduce significantly the contamination of the glycerol by alkali metal and alkaline earth metal elements, and also by other metallic elements.

A second advantage is that the contamination of the glycerol by Matter (Organic) Non-Glycerol (MONG) is reduced. This matter (organic) non-glycerol contributes to a not insignificant extent to the heavy compounds as defined earlier on above, and include, for example, carboxylic acids, fatty acid esters such as the mono-, di- and triglycerides and the esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification. The MONG content of the glycerol in accordance with standard ISO 2464 (1973) is obtained by the following formula :
$$\text{MONG (\%)} = 100 - [\text{GLC}] - [\text{H}_2\text{O}] - [\text{dry residue}]$$
where

[GLC] is the glycerol content of the glycerol (in %) as in the standardized method of ISO 2879 (1975)
[H₂O] is the water content (in %) of the glycerol, as assay by the Karl-Fischer method, described in the standardized method of ISO 2098 (1972)
[dry residue] is the dry residue content (in %) of the glycerol, obtained after calcination in accordance with the standardized method of ISO 2098 (1972).

The amount of matter (organic) non-glycerol in the glycerol is generally less than or equal to 5 %, preferably less than or equal to 1 % and with more particular preference less than or equal to 0.5 %.

In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the amount of caustic soda consumed in determining the amount of fatty acids and fatty acid esters in accordance with standard USP24/NF19 is generally less than or equal to 30 milliequivalents/kg, preferably less than or equal to 3 milliequivalents/kg and with particular preference less than or equal to 2 milliequivalents/kg. This amount is generally greater than or equal to 0.2 milliequivalent/kg.

A third advantage is that the water content of the glycerol is reduced.

In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the water content of the glycerol is generally less than or equal to 100 g/kg, preferably less than or equal to 50 g/kg, with more particular preference less than or equal to 20 g/kg and with very particular preference less than or equal to 10 g/kg. Said content is generally greater than or equal to 500 mg/kg.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous.

The hydrogen chloride may originate from a process for pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from a vinyl chloride production, from a process for producing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride may be an aqueous solution of hydrogen chloride or may be preferably anhydrous hydrogen chloride, obtained from a plant for producing allyl chloride and/or for producing chloromethanes and/or a chlorinolysis plant and/or a plant for high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds :

nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound which is selected from saturated or unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon which is selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon which is selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound which is selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

In one particularly advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride and does not contain gaseous hydrogen chloride.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of a plant made of or covered with materials which are resistant, under the reaction conditions, to the chlorinating agents, particularly to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of a plant made of enamelled steel or of tantalum.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in apparatus which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent
10 application entitled " Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a
15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as
20 enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

25 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent may be carried out in a reaction medium as described in the application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins" filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of
30 which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-
35 state composition includes the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as

moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

10 Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6 to page 10 line 10.

20 Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the
25 chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as
30 chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

35 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the

chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

5 When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

10 By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

15 Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

20 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

25 The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

30 The liquid reaction medium may therefore contain the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

The process according to the invention may be carried out in batch mode or in continuous mode. The continuous mode is particularly preferred.

35 In the preparation process according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent may take place in the presence of an organic acid. The organic acid may be a product

originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or may be a product not originating from that process. In this latter case the acid may be an organic acid used to catalyse the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent. The organic acid may also be a mixture of organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst and the solvent, the solvent, the catalyst, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by decantation.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20 May 2005 and the content of which is incorporated here by reference. A separation method including at least one separating operation intended to remove the salt from the liquid phase is particularly preferred.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or mixture thereof that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a),

and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is
5 glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be
10 carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by
15 reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative
20 to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the
25 chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).
30

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be
35 carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into

chlorohydrins ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps :

- 5 (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water.
- 10 (b) At least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters.
- 15 (c) At least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, a chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to

oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from phase separation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and
5 adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers,
10 preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants,
15 reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

20 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 %
25 by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water. In the process according to the invention, when the chlorohydrin is
30 dichloropropanol, it is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers,
35 preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating

from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferred greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol and is obtained in a process starting from allyl chloride, the mixture of isomers has a 1,3-dichloropropan-2-ol : 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio which is often from 0.3 to 0.6, typically approximately 0.5. When the dichloropropanol is obtained in a process starting from synthetic and/or natural glycerol, the 1,3-dichloropropan-2-ol : 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is commonly greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0 and very particularly greater than or equal to 9.0. When the dichloropropanol is obtained starting from allyl alcohol, the 1,3-dichloropropan-2-ol : 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is often of the order of 0.1.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, the mixture of isomers has a 1,3-dichloropropan-2-ol : 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio which is generally greater than or equal to 0.5, often greater than or equal to 3 and frequently greater than or equal to 20.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorohydrin may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed. Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by

chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorohydrin may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol and epichlorohydrin, and mixtures of at least two thereof.

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps :

- (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture.

- (b) At least a fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a).
- (c) A basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a)
5 in order to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for preparing the chlorohydrin according to the invention, may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in
10 the application entitled " Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide
15 being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
20 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol and the chlorohydrin is preferably dichloropropanol.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the process according to the invention may be followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol, and the epichlorohydrin may be used
25 in the production of epoxy resins.

CLAIMS

1. Process for preparing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, expressed in elemental form, is
5 greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

2. Process according to Claim 1, wherein the total metal content is less than or equal to 500 mg/kg, and exhibiting at least one of the following features :

- 10 ▪ the iron content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 100 mg/kg
- the nickel content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg
- 15 ▪ the chromium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg
- the copper content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
20 equal to 10 mg/kg
- the cumulative lead, arsenic and cobalt content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 mg/kg
- the titanium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than
25 or equal to 10 mg/kg
- the cumulative titanium, vanadium, tin and tellurium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg

- the cumulative cadmium and antimony content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 mg/kg
- 5 ▪ the mercury content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 1 mg/kg
- the zinc content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg
- 10 ▪ the cumulative selenium and zinc content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 12 mg/kg
- the cumulative sodium and calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 50 mg/kg
- 15 ▪ the aluminium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 10 mg/kg
- the bismuth content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 mg/kg.
- 20

3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof contains an amount of heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and whose boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute is at least 15°C greater than the boiling temperature of the chlorohydrin of less than or equal to 50 g/kg.

25

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the heavy compounds are selected from fatty acids, their salts, their esters and mixtures of at least two thereof.

30

5. Process according to Claim 4, wherein the fatty acids contain at least 12 carbon atoms.

6. Process according to Claim 5, wherein the fatty acids are selected from linoleic acid, oleic acid, linolenic acid, palmitic acid, stearic acid and mixtures of at least two thereof.

7. Process according to Claim 6, wherein the fatty acids are selected from linoleic acid, oleic acid, linolenic acid and mixtures of at least two thereof.

8. Process according to Claim 4, wherein the esters are mono-, di- and/or triglycerides or methyl esters of fatty acids.

9. Process according to any one of Claims 1 to 8, wherein the water content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 100 g/kg.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained by a process of transesterification starting from renewable raw materials in the presence of a heterogeneous catalyst.

11. Process according to Claim 10, wherein the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium and mixed oxides of bismuth and aluminium in supported and unsupported form and is employed in the form of a fixed bed.

12. Process according to any one of Claims 1 to 11, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

13. Process according to any one of Claims 1 to 12, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

14. Process according to Claim 12 or 13, wherein the polyhydroxylated

aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

15. Process according to Claim 14, followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol.

5 16. Process according to Claim 15, wherein the epichlorohydrin is used in the production of epoxy resins.

17. Process according to any one of Claims 1 to 16, wherein the chlorinating agent contains hydrogen chloride.

10 18. Process according to Claim 17, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.

ABSTRACT

Process for preparing a chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons

Process for preparing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose total metal content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$ and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

No figure.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100319 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062461

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues
- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2(a)

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE]; Chemin
de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CHLOROHYDRIN BY CONVERTING POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HY-
DROCARBONS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE CHLORHYDRINE PAR CONVERSION D'HYDROCARBURES ALIPHA-
TIQUES POLY HYDROXYLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for making chlorohydrin which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic
hydrocarbon whereof the total metal content expressed in the form of elements is not less than 0.1 µg/kg and not more than 1000
mg/kg with a chlorinating agent.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont
la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg,
avec un agent de chloration.

- 1 -

Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures
aliphatiques poly hydroxylés

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 5 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés, plus 10 spécifiquement par chloration d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk- 15 Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de 20 matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure 25 d'hydrogène en présence d'un acide tel que l'acide adipique, comme catalyseur. Dans ce procédé, on sépare le dichloropropanol des autres produits de la réaction et on recycle ces derniers au réacteur de chloration du glycérol. On peut soutirer une fraction de ces autres produits de réaction via une purge et soumettre cette fraction à différents traitements avant une éventuelle mise en décharge. La mise 30 en décharge ne constitue pas une solution acceptable d'un point de vue environnemental. De plus, le surcoût lié au traitement préalable à la mise en décharge peut être prohibitif pour l'économie du procédé.

- 2 -

Le but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de chlorhydrine qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester
5 d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

On a trouvé qu'en utilisant un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un
10 ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, ayant une teneur en métaux exprimés sous forme d'éléments supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, on pouvait soumettre les purges du procédé à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, et obtenir les avantages suivants :

- 15 1) récupérer de l'agent de chloration,
- 2) récupérer le contenu énergétique valorisable des sous-produits de réaction
- 3) réduire la quantité et la toxicité des sous-produits à mettre en décharge.

Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que l'oxydation à température supérieure ou égale à 800 °C peut être menée dans
20 des conditions satisfaisantes parce que les réactions entre les matériaux réfractaires constitutifs de l'installation d'oxydation, et les métaux présents dans les purges sont réduites, suite à la faible teneur en métaux des sous-produits formés dans le procédé. On évite également des bouchages au niveau de l'installation d'oxydation.

25 L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant
30 le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp³. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp³ portant un groupement OH.

35 L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des

- 3 -

ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure

- 4 -

aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorohydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenus au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du

glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc

- 6 -

et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, obtenu au départ de matières premières renouvelables.

- 10 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux inférieure ou égale à 1 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de
15 SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

- 20 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut contenir d'autres métaux que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Parmi ceux-ci, on pense au fer, au nickel, au chrome, au cuivre, au plomb, à l'arsenic, au cobalt, au titane, au vanadium, à
25 l'étain, au tellure, au cadmium, à l'antimoine, au mercure, au sélénium, au zinc, à l'aluminium et au bismuth. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut aussi contenir d'autres éléments que les métaux comme par exemple du soufre et de l'azote.

- 30 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente un teneur en métaux de préférence inférieure ou égale à 500 mg/kg, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 mg/kg, de manière encore plus
35 particulièrement préférée inférieure ou égale à 50 mg/kg et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 15 mg/kg.

- 7 -

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en fer dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 10 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en nickel dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en chrome dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en cuivre dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,25 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en plomb, arsenic et cobalt dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 3 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en titane dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en titane, vanadium, étain et tellure dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en cadmium et antimoine dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en mercure dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 1 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 0,5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,04 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en zinc dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 2 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en sélénium et zinc dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 12 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en sodium et calcium dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 50 mg/kg, de préférence inférieure ou égale

à 30 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 2,5 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en aluminium dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester
5 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la
10 teneur en bismuth dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans un mode particulier du procédé selon l'invention, l'hydrocarbure
15 aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente une teneur en composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la
20 température d'ébullition de la chlorhydrine, inférieure ou égale à 50 g/kg.

Dans ce mode particulier, les composés lourds peuvent être sélectionnés parmi les acides gras, leurs sels, leurs esters, et leurs mélanges

Les acides gras contiennent de préférence au moins 12 atomes de carbone. Les acides gras et les mélanges d'acides gras dérivés des huiles végétales et
25 graisse animales sont préférés. Les acides gras et les mélanges d'acides gras dérivés des huiles de colza, de tournesol, de soja et de palme, sont particulièrement préférés. Les acides oléique, linoléique, linolénique, palmitique, stéarique, et leurs mélanges sont tout particulièrement préférés. Les acides oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges conviennent
30 particulièrement bien.

Les sels d'acides gras sont souvent des sels alcalins, des sels alcalino-terreux et des sels d'ammonium ou leurs mélanges, et plus particulièrement des sels de sodium, de potassium et de calcium.

Les esters d'acide gras peuvent être sélectionnés parmi les mono-, di- et
35 triglycérides, et les esters méthyliques d'acide gras et leurs mélanges.

Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que les composés lourds présents dans hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, s'accumulent dans les recyclages et nécessitent d'augmenter la fréquence des opérations de purges.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en composés lourds dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est de préférence inférieure ou égale à 30 g/kg, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 g/kg, de manière encore plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 1 g/kg et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,5 g/kg.

On a trouvé qu'en utilisant un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé contenant au plus 4 g/kg de composés lourds tels que définis plus haut, on pouvait réduire le volume des purges.

Dans le procédé de fabrication de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être tel que spécifiquement divulgué dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut avoir ou non subi un ou des traitements de purification entre sa fabrication et son utilisation dans le procédé selon l'invention. De tels traitements peuvent être tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 3, lignes 4 à 14 et lignes 30 à 33.

Mention particulière est faite de traitements de purification tels que distillation, évaporation, extraction, adsorption ou des opérations de concentration suivies par des opérations de séparation telles que décantation, filtration ou centrifugation. Des opérations de purification par traitement avec des résines, de préférence échangeuses d'ions sont aussi mentionnées.

On préfère utiliser un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, qui n'a pas subi de tels traitements.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on préfère utiliser un glycérol obtenu par un procédé de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène.

5 Un tel glycérol peut être obtenu par exemple lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est
10 choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

On préfère plus particulièrement utiliser un glycérol obtenu par un procédé
15 de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, supportés et non supportés, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un
20 lit fixe.

Ce procédé de fabrication de glycérol présente plusieurs avantages par rapport aux procédés basés sur des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse qui ne font pas appel à un catalyseur hétérogène :

Un premier avantage est que la contamination du glycérol par des métaux
25 est réduite. Ces derniers peuvent être des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux provenant par exemple, des réactifs basiques utilisés dans les réactions de saponification (bases alcalines), dans des opérations de neutralisation, par des bases alcalines ou des métaux provenant des catalyseurs homogènes acides utilisés lors des réactions de trans-estérification ou d'hydrolyse acide ou encore
30 des métaux provenant de la corrosion des équipements de fabrication du glycérol. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes tels que décrits ci-dessus permet de réduire fortement la contamination du glycérol par les éléments alcalins et alcalino-terreux, ainsi que par d'autres éléments métalliques.

Un deuxième avantage est que la contamination du glycérol par des
35 matières organiques non glycerineuses (MONG) est réduite. Ces matières organiques non glycerineuses contribuent pour une part non négligeable aux

composés lourds tels que définis plus haut et comprennent par exemple les acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides et les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification. La teneur du glycérol en MONG selon la norme ISO 2464 (1973)

5 est obtenue par la formule suivante :

$$\text{MONG (\%)} = 100 - [\text{glycérol}] - [\text{H}_2\text{O}] - [\text{résidu sec}]$$

où

[GLC] est la teneur en glycérol du glycérol (en %) telle que dans la méthode Standardisée ISO 2879 (1975)

10 [H₂O] est la teneur en eau (en %) dans le glycérol telle que dosée par la méthode Karl-Fisher décrite dans la méthode standardisée ISO 2098 (1972)

[résidu sec] est la teneur en résidu sec (en %) du glycérol obtenu après calcination selon la méthode standardisée ISO 2098 (1972).

La teneur en matières organiques non glycérolineuses du glycérol est
15 généralement inférieure ou égale à 5 %, de préférence inférieure ou égale à 1 %, et de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,5 %.

Dans le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention, la quantité de soude caustique consommée pour la détermination de la teneur en acides gras et esters d'acides gras selon la norme USP24/NF19 est généralement
20 inférieure ou égale à 30 milliéquivalents/kg, de préférence inférieure ou égale à 3 milliéquivalents/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 2 milliéquivalents/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,2 milliéquivalents/kg.

Un troisième avantage est que la teneur en eau du glycérol est réduite.

25 Dans le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention, la teneur en eau du glycérol est généralement inférieure ou égale à 100 g/kg, de préférence inférieure ou égale à 50 g/kg, de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 20 g/kg et de façon tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à
30 500 mg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention,
35 l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit

dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre.

- 5 Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une
10 réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

- Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison
15 des deux.

- Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhane et/ou de
20 chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

- 25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique
30 hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

- 35 Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le

méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un
5 composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanés, les chloroéthanés, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un
10 composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanés, les fluoroéthanés, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins,
15 les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de
20 chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une
25 solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration,
30 peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus
35 particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux
5 résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une
10 chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de
15 chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux, non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure de vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones
20 et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de
25 SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange
30 d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et
35 inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande
5 WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

10 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande
15 WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la
20 réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant
25 organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chlroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de
30 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration
35 peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans

la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une
5 chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly
hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange
d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase
liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique
poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar
10 absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la
chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention, la
réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure
aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration
15 est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu
réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés
solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou
dispersés, à la température de la réaction.

20 Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les
impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les
intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé,
l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

25 Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly
hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques,
les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters
d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels
inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

30 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut
citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides
carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les
triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-
estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins
35 ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

5 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

10 Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

15 Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

20 Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

25 L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

30 Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Le procédé selon l'invention peut être effectué en mode batch ou en mode continu est préféré. Le mode continu est particulièrement préféré.

35 Dans le procédé de fabrication selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration peut se faire

en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre

5 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

10 Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les
15 impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur et le solvant, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions
20 minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, peut être effectuée selon
25 des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20 mai 2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide est particulièrement préféré.

30 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé
35 comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement est faite d'un procédé de

5 fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou mélange d'entre eux, utilisé, contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

30 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

35 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) On prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) On soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion

5 d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 10 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau
- 15 (b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine.
- (c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.
- 20 L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peuvent

25 être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

- 30 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide
- 35 organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à

l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau. Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-

dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins
5 de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et
10 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

15 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol et que ce dernier est obtenu dans un procédé au départ de chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,6, typiquement d'environ 0,5. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un
20 procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0 et tout particulièrement supérieur ou égal à 9,0. Lorsque le dichloropropanol est obtenu au départ d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloro-
25 propane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol généralement supérieur ou
égal à 0,5, souvent supérieur ou égal à 3 et fréquemment supérieur ou égal à 20.

30 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite
35 en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azeotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un

traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui
5 comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly
10 hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

15 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé
20 comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol et
25 l'épichlorhydrine, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le
30 contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu
35 réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel
- 10 (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)
- 15 (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

20 Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

30 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par 35 déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux
5 exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur totale en métaux est inférieure ou égale à 500 mg/kg, et présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- 10 ▪ la teneur en fer de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 mg/kg
- 15 ▪ la teneur en nickel de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- 20 ▪ la teneur en chrome de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- 25 ▪ la teneur en cuivre de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- 30 ▪ la teneur cumulée en plomb, arsenic et cobalt de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg
- 30 ▪ la teneur cumulée en titane, vanadium, étain et tellure de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg

- 28 -

- la teneur cumulée en cadmium et antimoine de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg
- 5 ▪ la teneur en mercure de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 1 mg/kg
- la teneur en zinc de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- 10 ▪ la teneur cumulée en sélénium et zinc de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 12 mg/kg
- la teneur cumulée en sodium et calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 50 mg/kg
- 15 ▪ la teneur en aluminium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- la teneur en bismuth de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg.
- 20

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente une teneur en composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine, inférieure ou égale à 50 g/kg.

25

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel les composés lourds sont sélectionnés parmi les acides gras, leurs sels, leurs esters, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

30

5 – Procédé selon la revendication 4 dans lequel les acides gras contiennent au moins 12 atomes de carbone.

6 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel les acides gras sont sélectionnés parmi l'acide linoléique, l'acide oléique, l'acide linolénique, l'acide palmitique, l'acide stéarique et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

7 – Procédé selon la revendication 6 dans lequel les acides gras sont sélectionnés parmi l'acide linoléique, l'acide oléique, l'acide linolénique et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

8 – Procédé selon la revendication 4 dans lequel les esters sont des mono-, des di-, des triglycérides ou des esters méthyliques d'acides gras.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la teneur en eau de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 g/kg.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu par un procédé de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène.

11 – Procédé selon la revendication 10 dans lequel le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, supportés et non supportés, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le

- 30 -

chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

14 - Procédé selon la revendication 12 ou 13 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le
5 dichloropropanol.

15 – Procédé selon la revendication 14 suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol

16 – Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

10 17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

18 - Procédé selon la revendication 17 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/62 C07C31/36
ADD. C07C31/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application voir tableau de la page 28 claim 24	1-18
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, right-hand column, paragraphs 3,4 ----- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2006

Date of mailing of the international search report

21/08/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/062461

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 January 1939 (1939-01-24) page 2; examples 4,5 -----	1-18
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 January 1914 (1914-01-08) the whole document -----	1-18
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application the whole document -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062461

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005054167	A	16-06-2005	CA 2546683 A1 EP 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612	A	24-01-1939	NONE	
GB 191314767	A	08-01-1914	NONE	
WO 2005021476	A	10-03-2005	CA 2537131 A1 CZ 20032346 A3 EP 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062461

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C07C29/62 C07C31/36
 ADD. C07C31/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB.

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C07C C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 juin 2005 (2005-06-16) cité dans la demande voir tableau de la page 28 revendication 24	1-18
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, colonne de droite, alinéas 3,4 ----- -/-	1-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 août 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062461

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 janvier 1939 (1939-01-24) page 2; exemples 4,5 -----	1-18
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 janvier 1914 (1914-01-08) le document en entier -----	1-18
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 mars 2005 (2005-03-10) cité dans la demande le document en entier -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062461

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005054167 A	16-06-2005	CA 2546683 A1 EP 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612 A	24-01-1939	AUCUN	
GB 191314767 A	08-01-1914	AUCUN	
WO 2005021476 A	10-03-2005	CA 2537131 A1 CZ 20032346 A3 EP 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006